

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-246010

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01C 7/02  
C08K 3/00  
C08K 7/00  
C08L101/00  
H01B 1/20

(21)Application number : 08-049934

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : MORIMOTO KOICHI  
IWAO TOSHIYUKI

## (54) CONDUCTIVE POLYMER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a protective element excellent in the reset of a resistance value and reliability, by constituting conductive particles in the form wherein spherical particles are linked in a straight chain or a dendrite, and setting the aspect ration as a specified value.

**SOLUTION:** In conductive polymer composed of crystal polymer and conductive particles dispersed in the crystal polymer, the conductive particles have a form wherein spherical particles and linked in a straight chain or a dendrite, and the aspect ratio is set higher than or equal to 5. The conductive particles are filled with metal particles of 30vol.% or higher whose resistivity is at most  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . The resistivity of the conductive polymer at a normal temperature is at most  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Thereby conductive polymer excellent in the reset of a resistance value which has PTC characteristics wherein the number of figures of resistance increase is at least 7 is obtained. A protective element using the conductive polymer can cut off a large breaking current value, the size is small, the rating current value is large, and reliability of the resistance value reset is high.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-246010

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 7/02			H 0 1 C 7/02	
C 0 8 K 3/00	K A A		C 0 8 K 3/00	K A A
7/00	K C J		7/00	K C J
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
H 0 1 B 1/20			H 0 1 B 1/20	C
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-49934

(22) 出願日 平成8年(1996)3月7日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森本 光一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 岩尾 敏之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

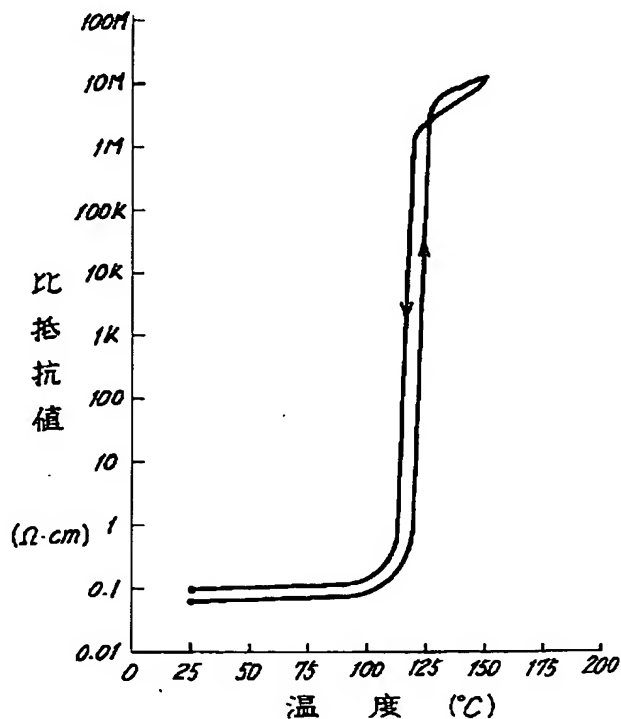
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマ

## (57) 【要約】

【課題】 過電流保護素子として各種電気電子機器の短絡等による過電流に対する回路保護に使用する、導電性ポリマにおいて、回路が過電流から解放された時の素子の抵抗値の復帰性がよい、信頼性の高いものを提供することを目的とする。

【解決手段】 結晶性ポリマと、この結晶性ポリマに分散された比抵抗値  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下からなる金属粒子を30容量%以上充填し、導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比5以上であるものである。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリマと、前記結晶性ポリマに分散された導電性粒子からなる導電性ポリマにおいて、前記導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比が5以上である導電性ポリマ。

【請求項2】 導電性粒子は、比抵抗値 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下からなる金属粒子でかつ30容量%以上充填されるとともに前記導電性ポリマの常温での比抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項1記載の導電性ポリマ。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種電気電子機器の短絡等による過電流に対する回路保護のためのPTC (Positive Temperature Coefficient=正の温度係数をもつ) 特性を有する導電性ポリマに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、PTC特性を有する導電性ポリマ(以下、「ポリマPTC」と記す)は、ある温度で急激に抵抗値が増大する特性を示し、その構成は、結晶化度が少なくとも10%である結晶性ポリマに、比表面積の小さいカーボンブラック等の導電性粒子が分散されている混合物であることは既知である。そして、PTC特性を有する原因として、結晶性ポリマの融点における急激な熱膨張により、充填されている導電性粒子間の導電パスが切断され、抵抗上昇桁数が大きいPTC特性が得られるものである。

【0003】以下、従来のポリマPTCとして、米国特許第4237441号に、導電性粒子として平均粒径D (nm) が $20 \sim 150 \text{ nm}$ で表面積S ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) との比S/Dが10以下の表面積を有するカーボンブラックを、常温での比抵抗値が $0.5 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、抵抗上昇桁数が大きい(3~6桁) PTC特性を有するポリマPTCが得られる導電性粒子が開示されている。この導電性粒子を用いて、高密度ポリエチレンを47重量%、平均粒径90 nm、比表面積 $24 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを53重量%の混合物で作製した過電流保護素子サンプルNo. Dの抵抗温度特性を図6に示す。

【0004】また、米国特許第4545926号には、導電性粒子としてニッケル粒子10容量%以上の金属粒子とカーボンブラック4容量%以上の非金属粒子を使用すれば、抵抗上昇桁数が大きいポリマPTCが得られることが開示されている。この導電性粒子を用いて、高密度ポリエチレンを52.3容量%、ニッケル35.8容量%、カーボンブラック11.9容量%の混合物で作製した過電流保護素子サンプルNo. Eの抵抗温度特性を図7に示す。

【0005】また、特開平4-167501号に、導電性粒子として圧縮抵抗値が $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のサー

マル系のカーボンブラックまたはメソカーボンマイクロビーズを使用すれば、抵抗上昇桁数が大きい(5桁以上) PTC特性を有するポリマPTCが得られることが開示されている。この導電性粒子を用いて、高密度ポリエチレンを25重量%、平均粒径350 nm、比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック75重量%の混合物で作製した過電流保護素子サンプルNo. Fの抵抗温度特性を図8に示す。

【0006】また、特開平5-47503号に、導電性粒子としてスパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連結された構造の粒子を使用すれば、常温での比抵抗値が低く( $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下)、かつ抵抗上昇桁数が大きい(7桁以上) PTC特性を有するポリマPTCが得られることが開示されている。この導電性粒子を用いて高密度ポリエチレンを62.5重量%、平均粒径 $3 \sim 7 \mu \text{m}$ 、比表面積 $0.34 \sim 0.44 \text{ m}^2/\text{g}$ のスパイク状の突起を有する粒子が鎖状につながったニッケル粒子37.5重量%の混合物で作製した過電流保護素子サンプルNo. Gの抵抗温度特性を図9に示す。

【0007】図6~9に明らかなように、PTC特性の抵抗上昇桁数は、サンプルNo. D、E、F、Gの順に、5.8桁、7.2桁、4.2桁、7.8桁であった。

【0008】また、常温(25℃)での比抵抗値は、サンプルNo. D、E、F、Gの順に、 $1.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.081 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.47 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0009】また、抵抗温度測定において抵抗値が増大する温度(150℃)まで上昇させ続けて常温まで降させた時の常温での比抵抗値は、サンプルNo. D、E、F、Gの順に、 $2.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.80 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.55 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $10.1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の構成においては、導電性粒子が比表面積の小さいカーボンブラックの場合、PTC特性の抵抗上昇を得ることができるが、常温での比抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になり、低抵抗の保護素子の製造が困難であるという課題を有していた。

【0011】本発明は上記従来の課題を解決するもので、抵抗値の復帰性が優れた、信頼性に優れた保護素子を提供することを目的とするものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明は、導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比が5以上であるものである。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1記載の発明は、結晶性ポリマと、前記結晶性ポリマに分散された導電性

粒子からなる導電性ポリマにおいて、前記導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比が5以上であるものである。

【0014】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の導電性粒子は、比抵抗値 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下からなる金属粒子でかつ30容量%以上充填されるとともに前記導電性ポリマの常温での比抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものである。

【0015】本発明の実施の形態は、結晶性ポリマと、前記結晶性ポリマに分散されたポリマPTCの比抵抗値 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下からなる金属粒子を30容量%以上充填し、導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比5以上であるものである。

【0016】この構成により、比抵抗値 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下からなる金属粒子を30容量%以上充填しているため、常温（平常状態）で比抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ抵抗上昇桁数が7桁以上のPTC特性を有する優れた特性を示すものである。さらに、導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比5以上である金属粒子を30容量%以上充填しているため、導電性粒子はポリマ中で大きく移動することがないため、抵抗値の復帰性が優れたPTC特性を有する優れた特性を示すものである。

【0017】このため、本発明の構成にかかるPTC特性を用いた保護素子は、大きい遮断電流値を遮断でき、かつ抵抗値復帰の信頼性に優れ、さらに従来より小型で定格電流値が大きい保護素子が提供できる。

【0018】

【実施例】

（実施例1）以下、本発明の実施例1について説明する。

【0019】まず、結晶化度70～90%の高密度ポリエチレンを61容量%と球形の平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 、比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、球状粒子が直鎖状につながりアスペクト比約50のカーボニル法で製造した比抵抗値 $6.84 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ のニッケル粒子を39容量%を、ヒータで $150^\circ\text{C}$ に加熱した2本ロールにて20分間混合する。この時の直鎖状あるいは樹枝状の導電性粒子のアスペクト比の概念図を図4に示す。図4中の長さ $X$ と $X$ に直交する長さ $Y$ の比をアスペクト比とする。

【0020】次に、前工程で得られた混合物を2本ロールからシート状に取り出し冷却した後、 $150 \times 150 \text{mm}$ のシート状に切断する。

【0021】次に、前工程で得られたシートを電極となる $25 \mu\text{m}$ 厚のニッケル電解箔で両側からはさみ、 $190^\circ\text{C}$ 、 $70 \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で1分間加熱加圧成形して、厚み $0.5 \text{mm}$ の電極付き平板にした。この試料を電子線照射装置内で一方から $10 \text{Mrad}$ 照射し、ついで、他方から $10 \text{Mrad}$ 照射し、高密度ポリエチレン

に放射線架橋を施した後、 $2 \times 2 \text{mm}$ の試料に切り出す。

【0022】最後に、この試料に各電極のニッケル箔にリード端子をはんだ接合し過電流保護素子を作製するのである。この保護素子サンプルNo. Aを恒温試験槽にて測定した抵抗温度曲線を図1に示す。

【0023】（実施例2）以下、本発明の実施例2について説明する。

【0024】実施例1と相違するのは、結晶化度70～90%の高密度ポリエチレンを64容量%と球形の平均粒径 $8 \mu\text{m}$ 、比表面積 $4 \text{m}^2/\text{g}$ 、球状粒子が樹枝状につながりアスペクト比約6の電解法で製造した比抵抗値 $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の銅粉を36容量%の混合物とするものである。この保護素子サンプルNo. Bの抵抗温度曲線を図2に示す。

【0025】（比較例1）以下、比較例について説明する。

【0026】結晶化度70～90%の高密度ポリエチレンを76容量%と前述実施例1と同じニッケル粒子を24容量%の混合物を前述実施例1と同様の製造方法で、保護素子を作製した。この保護素子サンプルNo. Cの抵抗温度曲線を図3に示す。

【0027】PTC特性の抵抗上昇桁数は、サンプルNo. A、B、Cの順に、8.3桁、7.2桁、7.8桁であった。

【0028】また、常温での比抵抗値は、サンプルNo. A、B、Cの順に、 $0.067 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1.1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0029】また、抵抗温度測定において抵抗値が増大する温度（ $150^\circ\text{C}$ ）まで上昇させ続けて常温まで下降させた時の常温での比抵抗値は、サンプルNo. A、B、Cの順に、 $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0030】PTC特性の抵抗上昇桁数は、サンプルNo. A、B、Cとも7桁以上あるため大きい過電流を遮断することができ、さらに、サンプルNo. A、Bのように導電性粒子の充填量が30容量%以上ある場合、常温での比抵抗値は $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるため、厚みが従来と同じ $0.5 \text{mm}$ であると、電極の表面積が $2 \times 2 \text{mm}$ で従来の約 $1/5$ 以下の面積においても、 $1 \Omega$ 以下の保護素子が得られた。また、導電性粒子の形状は球状粒子が直鎖状または樹枝状につながりアスペクト比5以上であるため、PTC特性発生後（抵抗温度測定において抵抗値が増大する温度まで上昇させた後の常温の比抵抗値）と初期抵抗値の比較においても、2倍以内であったため、繰り返しの使用も可能である。

【0031】また、本実施例のサンプルNo. Aに不動作（ポリマPTCの抵抗値が増大しない）電流5A、および動作（ポリマPTCの抵抗値が増大する）電流100Aを通電した時の電流減衰特性（電流－時間特性）を

- ・ 図5に示す。サンプルN<sub>o</sub>. Aの保護素子は、5Aを印加した時は電流減衰せず通電でき、100A印加した場合は、0.2ミリ秒で電流減衰した。この特性より本発明のポリマPTCを用いた保護素子は、常温の抵抗値が小さいため、大きい電流(5A)を通電できた。さらに、PTC特性の抵抗上昇桁数が大きい(8桁)ため、大きい過電流(100A)を短時間で遮断できた。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明は、回路が過電流から解放された時の保護素子の抵抗値の復帰性がよいため、信頼性の高い導電性ポリマを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の抵抗温度曲線を示す図

【図2】同実施例2の抵抗温度曲線を示す図

【図3】同比較例の抵抗温度曲線を示す図

【図4】同要部である導電性粒子のアスペクト比の概念を示す図

【図5】同実施例1の電流時間特性を示す図

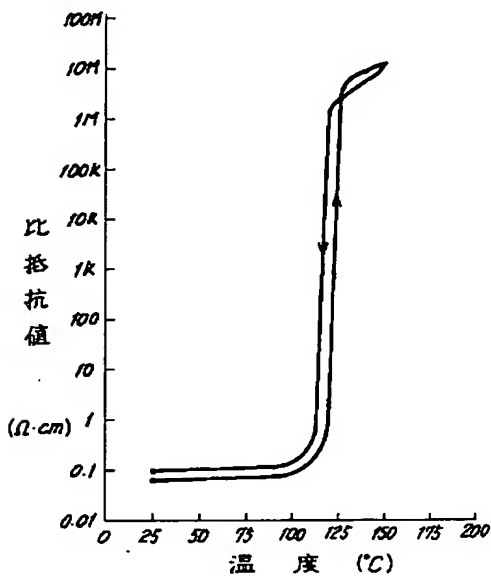
【図6】従来例の抵抗温度曲線を示す図

【図7】同抵抗温度曲線を示す図

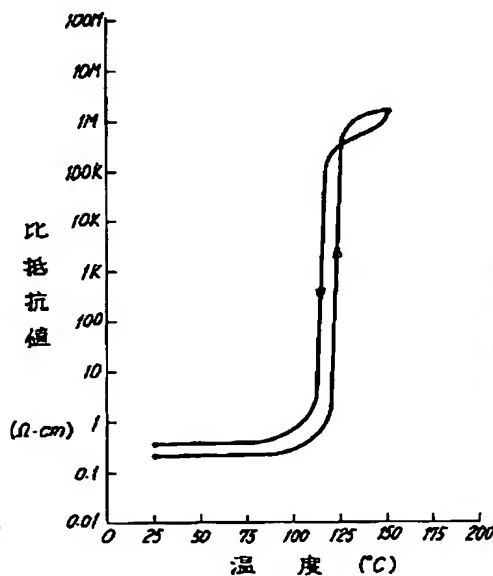
【図8】同抵抗温度曲線を示す図

【図9】同抵抗温度曲線を示す図

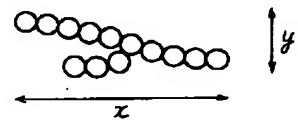
【図1】



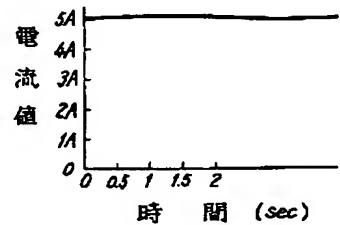
【図2】



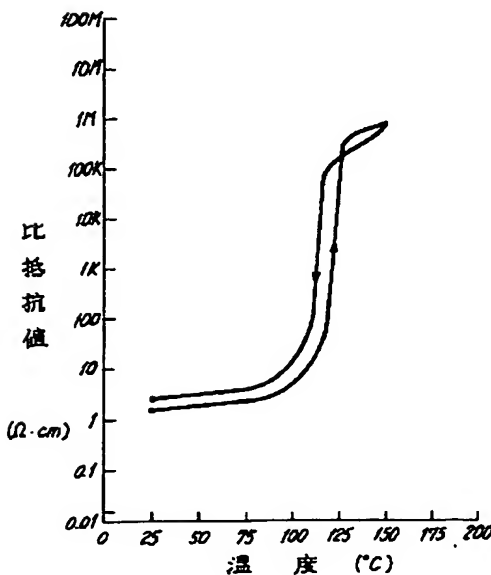
【図4】



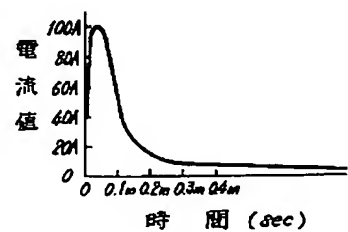
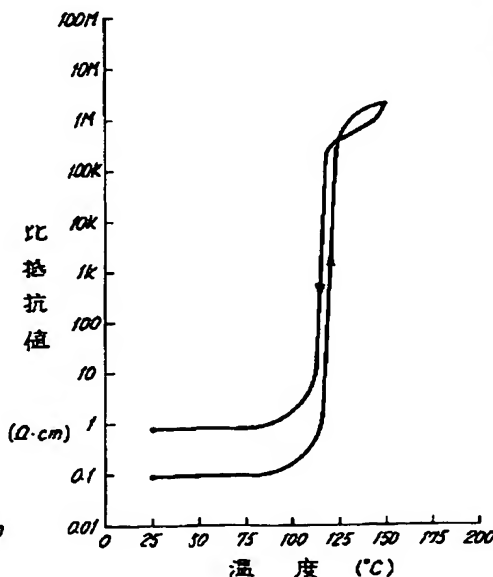
【図5】



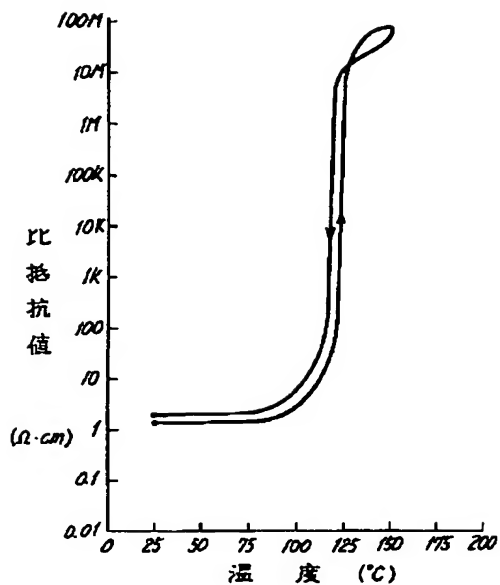
【図6】



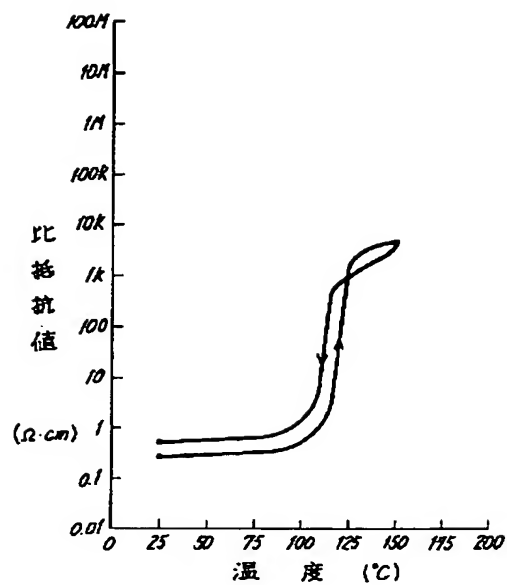
【図7】



【図3】



【図8】



【図9】

